MEMOIRS

OF THE

COLLEGE OF SCIENCE

KYOTO IMPERIAL UNIVERSITY

VOL. I NO. 9

JULY 1916

KYOTO

Metallographische Untersuchung über das System von Antimonsulfid und Kupfersulfür.

Von

Masumi Chikashige und **Yoshindo Yamauchi.**

(Eingegangen am 23. März 1916.)

Als erster hat Pélabon[1] eine Untersuchung über das System Sb_2S_3 —Cu_2S gemacht; dabei scheint er die Entstehung einer Verbindung mit der Zusammensetzung $Sb_2S_3 \cdot 3Cu_2S$, welche beim Erstarren nur einen einzigen fünf Minuten langen Haltepunkt bei 570° zeigt, erkannt zu haben. Übrigens ist doch seine Beschreibung sehr unklar. Neulich haben Nicola Parravano und Pietro de Cesaris[2] ein viel vollkommeneres Zustandsdiagramm über dasbetreffende System veröffentlicht, wobei sie zum Schlusse kamen, dass die beiden Komponenten mit einander zwei Verbindungen, Kupfermetathioantimonit $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ und Kupferorthothioantimonit $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, bilden können.

Obwohl unsere Arbeit im Herbste des Jahres 1912 angefangen wurde, ist doch die Veröffentlichung durch verschiedene Gründe, besonders den Brand unseres Laboratoriums, verzögert worden. Inzwischen kam uns die Parravano und Cesarissche Schrift zur Hand, die wesentlich mit unseren Resultaten in guter Übereinstimmung ist. Es waren aber doch noch in einigen Punkten, und zwar in bezug auf die Zusammensetzung der ersten Verbindung, welche Parravano und Cesaris für Metathioantimonit hielten, unsere Bestimmungen auseinander gegangen. So teilen wir unsere Resultate im Folgenden genauer mit.

Das von uns gebrauchte Antimonsulfid schmolz bei 509°, etwas niedriger als die bisher ergebenen Daten. Nach der Analyse ergab

---

1 C. R. **140**, 1389 (1905).

2 Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 798 (1912).

0·3317 gr dieses Exemplars 0·2325 gr Sb, während dieselbe Menge von Sb_2S_3 theoretisch 0·2370 gr Sb ergeben muss; daher schliesst man, dass das Exemplar aus 98·07% Sb_2S_3 mit 1·93% von Beimischungen besteht. Nimmt man nun an, dass die Beimischungen hauptsächlich Schwefel in verbundener Form als Antimonpentasulfid sein würden, so muss das Exemplar die folgenden Bestandteile haben:

Antimontrisulfid	87·90%
Antimonpentasulfid	12·10%.

Dann wird das Pentasulfid durch Erhitzen im einem Strom von indifferentem Gase leicht zum Trisulfid und Schwefel zersetzt, von denen der letztere bei so hohen Temperaturen grösstenteils abverdampft werden wird. Dadurch wird das Gewichtverhältnis in einem Regulus so viel wie 1·93% im Maximum vermindert. Sonst kann man sicher das Exemplar ohne Nachteil benutzen, weil die Abkühlungskurve mit einer dem Erstarrungspunkt entsprechenden Horizontale ganz regelmässig lief.

Das Kupfersulfür wurde in der Weise, dass das elektrisch hergestelltem Metalle dargestellte Kupfernitrat durch Schwefelwasserstoff gefällte Kupfersulfidatmosphäre durch starkes Erhitzen in Kupfersulfür verändert wurde, von uns selbst hergestellt. Das Kupfersulfür wurde dann mit warmer verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser völlig ausgewaschen, um das mitvorhandene Kupferoxydül entfernen zu können, und nachher wurde es im Luftbad gut getrocknet. Das Verhältnis zwischen Schwefel und Kupfer wurde auf Grund der Tatsache, dass eine eingewogene Menge des Sulfürs 0·1860 gr $BaSO_4$ einerseits und 0·1238 gr Cu O andererseits ergab, so bestimmt, wie folgt:—

			Berechnet für Cu_2S
Cu	0·0989 gr	79·52%	79·68%
S	0·0255 „	20·48 „	20·11 „

Der Schmelzpunkt liegt bei 1087°.

Für die Versuche der Mischungen zwischen 0—60% Cu_2S benutzten wir die Röhren aus Jenenser Glas, und für die mit weiterem Gehalte von Cu_2S die Meissner Porzellanröhre; die dadurch zu verursachende Differenz der Abkühlungsgeschwindigkeiten wurde vernachlässigt. Das Gesamtgewicht der beiden Komponenten betrug bei allen Versuchen, stets 30 gr. Die Schmelzung geschah in einem elektrischen Ofen von Heraeus unter einem langsamen Stickstoffgasstrome um vor Oxydation des Gemisches zu schützen.

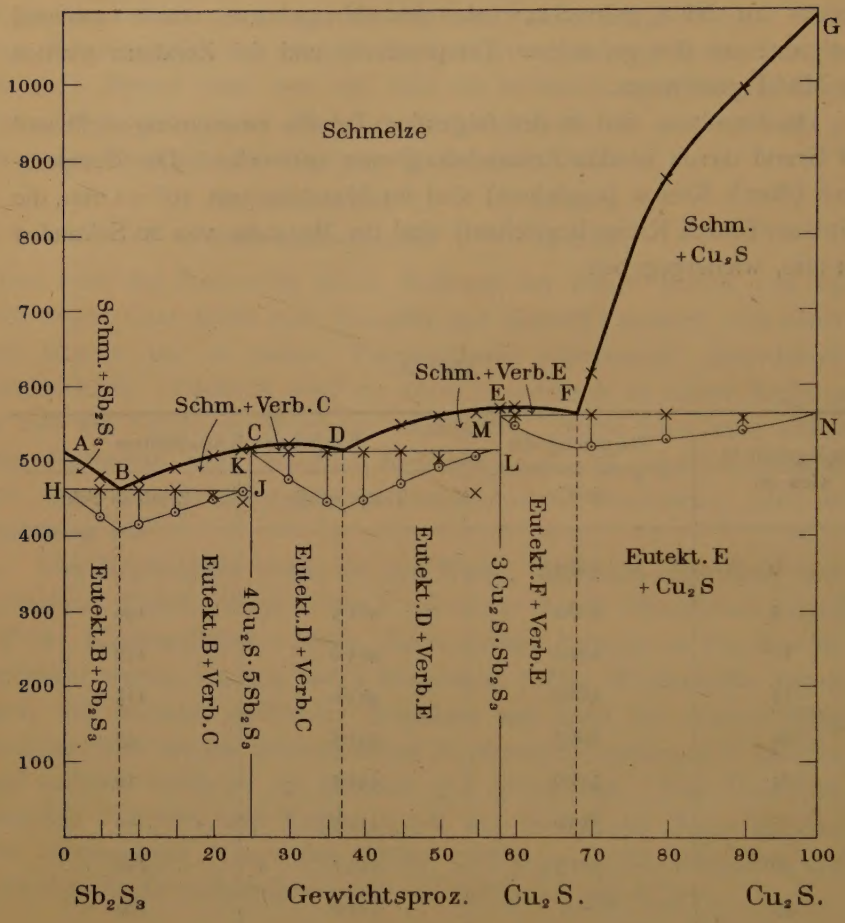
Zur Temperaturmessung wurde ein Platin-Platinrhodiumthermoelement zu Nutz gemacht; jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen und der Zeitdauer wurden die Mittel genommen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und auf Grund davon ist das Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen (durch Kreuze bezeichnet) sind im Masstabe von 10° = 1 mm, die Zeitdauer (durch Kreise bezeichnet) sind im Masstabe von 20 Sekunden = 1 mm, wiedergegeben.

TABELLE.

Cu_2S-gehalt in Gew.-%	Temperatur des Beginns der Krist. in°C	Eutektische Kristallisation	
		Temp. in°C	Zeitd. in Sek.
0	508·5		
5	478·5	461·5	140
10	474·0	463·0	175
15	488·0	463·0	115
20	506·5	451·5	45
24	516·0	444·5	10
25	519·0	419·5	—
30	521·5	513·7	150
35	—	514·0	280
40	—	514·0	245
45	547·3	512·0	170
50	556·8	500·5	75
55	566·5	456·5	25
58	569·0	—	—
60	571·0	559·5	70
70	616·5	562·0	165
80	869·0	561·5	135
90	988·0	554·0	85
100	1087·0		

Zustandsdiagramm.



Wie aus dem Diagramme ersichtlich, besitzt die Schmelzkurve zwei Maxima und drei eutektische Horizontalen. Das erste Maximum scheint nahe bei der Konzentration von 25% Cu_2S zu liegen. Berechnet für die chemische Formel $5Sb_2S_3 \cdot 4Cu_2S$, ergibt sich der Kupfersulfürgehalt 24·32%. Nun beobachtet man bei dem Gemische mit 24% Cu_2S noch deutlich einen kleinen Haltepunkt, welcher dem Eutektikum B entspricht, in der Abkühlungskurve der Schmelze. Sogar beim Gemische mit 25% Cu_2S (=25·37% Cu_2S, wenn man den Verlust des Schwefels durch Erhitzen in Betracht nimmt) kann man noch in der Abkühlungskurve eine ausserordentlich kleine Richtungsveränderung bei einer sehr erniedrigten Temperatur von 419° beobachten. Es

kommt aber schon beim Regulus mit 30% Cu_2S ein anderes Eutektikum D bei 513·7° vor. Sonach muss man natürlich den Regulus mit 25·37% Cu_2S (kor.) für eine annähernd reine Verbindung nehmen. Mikroskopisch sieht man auch auf dem Schliffe ein fast homogenes Gefüge, welches aus nadelförmigen Kristallen besteht; vergl. Fig. 2, Taf. I. Parravano und Cesaris behaupten, dass es eine Verbindung, welche sie für Metathioantimonit $Cu_2Sb_2S_4$ halten, gibt. Die erwähnte Formel erfordert aber 32·10% Cu_2S, und, wie schon bemerkt, es kommt schon bei dieser Konzentration ein zweites Eutektikum D offenbar zur Existenz. Aus Fig. 3, Taf. I, kann man sich auch leicht überzeugen, dass der Regulus eine ganz hetrogene Struktur hat. Die Temperatur der primären Kristallisation ist beim Regulus mit 30% Cu_2S um ein kleines höher als die des Regulus mit 25% Cu_2S, welcher daher experimentell kein Maximum ist. Das kommt aber vielleicht von den Schwierigkeiten der Messung wegen der starken Unterkühlung nur zufällig her.

Das Chalcostibit, welches man gewöhnlich als Metathioantimonit vornimmt, gibt nach einer Analyse von Rose[1] den Gehalt von 46·81% Sb. Umberechnet von der Formel $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ ergibt sich 45·90% Sb. Vergleicht man diese Zahlen mit der theoretischen Menge für das Metathioantimonit, nämlich 48·50% Sb, so sieht man gleich, dass die Analyse eher die Formel $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ zu stützen scheint. Es scheint darum noch nicht festgestellt zu sein, welche chemische Formel, $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ oder $Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$, das Chalcostibit eigentlich hat.[2]

In der Schmelze mischen die Verbindung $4\,Cu_2S{\cdot}5Sb_2S_3$ und Antimonsulfid sich vollkommen mit einander, während sie in fester Form gar keine Mischkristalle bilden. Darum hat man hier zwischen den Konzentrationen von 0% Cu_2S bis 25% Cu_2S einen Fall der eutektischen Kristallisation. Das reine Eutektikum muss bei einer Konzentration zwischen 5–10% Cu_2S liegen, wahrscheinlich beim 7% Cu_2S wie sich aus der Kurve der Zeitdauer beurteilen lässt. Die Temperatur der Erstarrung wurde als 463° bestimmt. Fig. 1, Taf. I entspricht der Struktur des Regulus mit 15% Cu_2S; die hell scheinenden Kristalle der Verbindung

1 Dana: System of Mineralogy, 6te Aufl., 114.

2 Ein anderes Beispiel der thermisch hergestellten Verbindung, wo die Zusammensetzung nicht im einfachen atomistischen Verhältnisse steht, haben wir in Kupfertellurid $Cu_4\,Te_3$; vergl. „Über Kupfer-Tellur," Zs. anorg. Chem., **45**, 55 (1907). Das Kovellin, welches auch gebräuchlich mit der Formel Cu S bezeichnet ist, zeigt öfter nach Analyse einen Überschuss von Schwefel.

$4\,Cu_3S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ werden durch das dunkler ausscheinende Eutektikum, welches aus Sb_2S_3 und $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ besteht, umgeben.

Das zweite Maximum liegt zwischen 55% und 60% Cu_2S; beim Regulus mit 58% Cu_2S (umberechnet, den Verlust in Betracht nehmend = 58·89% Cu_2S) hat man den Schmelzpunkt bei 569°. Dass der Regulus mit 60% Cu_2S eine winzig höhere Temperatur von 571° zeigt, kommt von der Ungenauigkeit der Bestimmungen in Folge der Dissociationserscheinungen in der Schmelze her. Aus der Formel $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$ lässt sich der Cu_2S-Gehalt berechnen als 58·64%. Der Regulus erstarrt vollkommen bei einer constanten Temperatur mit keinem Zeichen der secundären Kristallisation mehr. Auf dem Schliffe sieht man auch keine Hetrogenität des Gefüges. So hat man hier eine bestimmte Verbindung, Orthothioantimonit $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$, welche auch in der Natur als ein Mineral Stylotypit vorkommt. Diese Resultate von uns stimmen mit den von Parravano und Cesaris ganz wohl überein.

Die beiden Verbindungen mischen sich gar nicht im festen Zustande, und so scheidet zwischen den Konzentrationen von 25% bis 37% Cu_2S die erste Verbindung $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ primär, und von 37% bis 58·8% Cu_2S die zweite Verbindung $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$ primär aus, während die Temperatur dadurch schliesslich bis auf 514° erniedrigt wird. Bei dieser Temperatur erstarrt der Rest der Schmelze völlig zu einem Eutektikum D. So erstreckt sich die eutektische Horizontale von K bis nach L. Dass der Regulus mit 40% Cu_2S meistens aus dem Eutektikum D mit einer nur kleinen Menge der primär ausgeschiedenen Verbindung $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$ bestehen muss, folgt gleich aus dem Diagramme, und das wird ganz wohl durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt, wie man aus Fig. 4, Taf. I ersehen kann. Bei der Konzentration von 50% Cu_2S muss die Menge des Eutektikums sich vermindern, während die der Verbindung sich vermehrt; das wird auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt: vergl. Fig. 5, Taf. I.

Die Verbindung $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$ mischt sich nicht mit dem Kupfersulfür Cu_2S in festem Zustande. Daher vollendet die Schmelze ihre Kristallisation wieder durch die Bildung eines Eutektikums F, nachdem sie primär die Kristalle der Verbindung bezw, des Sulfürs ausgeschieden hat und die Temperatur bis nach 959° erniedrigt wurde. Die eutektische Horizontale erstreckt sich von E bis nach N, und die Konzentration des reinen Eutektikums wird durch Interpolation der Kurve der Zeitdauer ungefähr bei 68% Cu_2S zu liegen gemessen. Fig. 6, Taf. I ent-

spricht der Struktur des Regulus mit 80% Cu_2S, wo das Kupfersulfür primär und das Eutektikum F secundär sich ausscheiden wird.

Zusammenfassung:

1. Cu_2S und Sb_2S_3 bilden mit einander zwei Verbindungen $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ und $3\,Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$.

2. Welche chemische Formel $4\,Cu_2S{\cdot}5\,Sb_2S_3$ oder $Cu_2S\,Sb_2S_3$ das Chalcostibit hat, bleibt vielleicht noch nicht entschieden.

3. Die beiden Komponenten Sb_2S_3 und Cu_2S, ebenso wie die zwei Verbindungen, bilden keinen Mischkristalle beim Erstarren.

Tafel I.

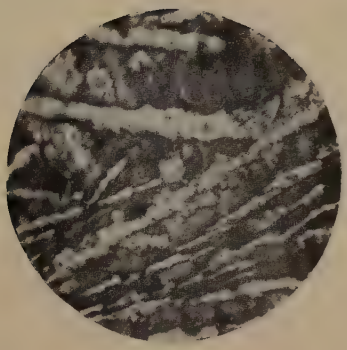


Fig. 1. 15% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

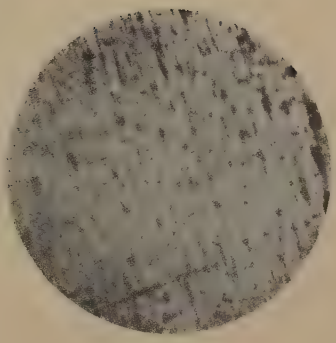


Fig. 2. 25% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

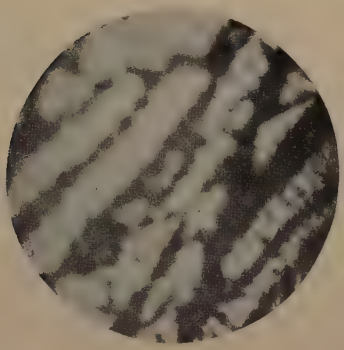


Fig. 3. 30% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

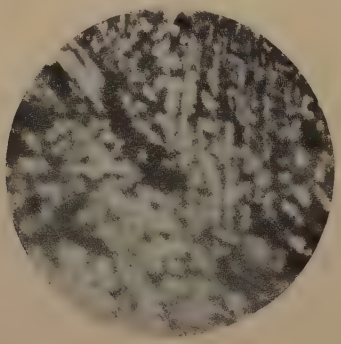


Fig. 4. 40% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

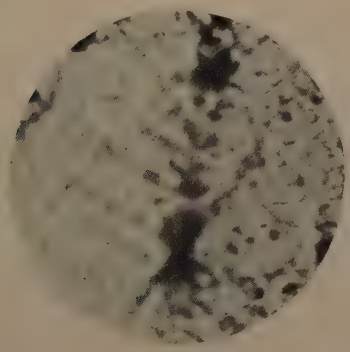


Fig. 5. 50% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

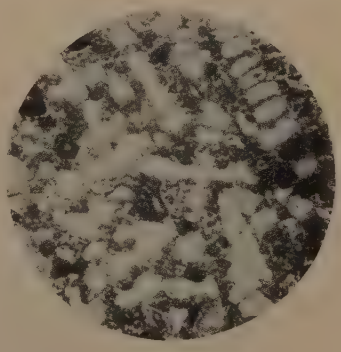


Fig. 6. 80% Cu_2S;
geätzt mit HNO_3. 186 fache Vergr.

On the Beckmann Rearrangement. VI.

The Rate of Rearrangement of Methylphenylketoxime by the Different Acid Chlorides, the Spontaneous Rearrangement of its Benzenesulphonyl Ester and the Synthesis of Phenylacetimido-benzenesulphonate.

By

Mitsuru Kuhara and Hikohei Watanabe.

(Received April 20, 1916.)

It has already been established by the previous works by one of us (M. K.) and his co-workers[1] that the influence of the different acid chlorides upon the rate of rearrangement of diphenylketoxime would apparently stand in harmony with the degree of acidity[2] of the acid from which a chloride has been derived, in other words, with the strength of the negative character of the acid residue coupled in the oxime ester which may be formed by an acid chloride, and also that the diphenylketoxime acyl ester containing a strongly negative acid residue, such as diphenylketoxime benzenesulphonyl ester, undergoes of itself the rearrangement without the aid of any reagent, simply at the elevation of temperature, its primary cause being likely due to the dissociation of the benzenesulphonic acid residue of the strongly negative character as we assume, with the subsequent formation of phenylbenzinido-benzenesulphonate. Such a rearrangement has further been confirmed by the synthesis of phenylbenzimido-benzenesulphonate which was found to be identical with that actually formed by rearrangement.[3]

The authors have now attempted to extend the analogous experiments toward a ketoxime of the other class such as methylphenylketoxime (acetophenoxime) anticipating that all the reactions may

---

1 Mem. Coll. Sci. Engin., Kyoto, **2**, 387 (1909-1910); These Memoirs, **1**, 106 (1914).

2 Zs. physik. Chem. **1**, 73 (1887); J. prak. Chem., 28, 493 (1843).

3 These Memoirs, **1**, 106 (1914).

progress in the analogous manner as in the case of diphenylketoxime, and an expectation with regard to such a point of view has been realized.

1. The Influence of the Different Acid Chlorides.

For studying the influence of the different acid chlorides upon the rearrangement of methylphenylketoxime, acetyl, monochloracetyl, benzoyl and benzenesulphonyl chlorides were taken. In every case, an acid chloride and methylphenylketoxime were allowed to react to each other in molecular proportions, each substance having been dissolved in chloroform so as to make ½ molar solution at a definite temperature. Each of both solutions was taken in 5 cc., and two were mixed together and heated at 100° in a sealed tube for a certain period of time. Acetanilide formed was then isolated with a proximate accuracy from the contents of the tube with possible precautions, and its quantity determined. The following table shows the relative quantities of acetanilide formed by rearrangement from methylphenylketoxime by the different acid chlorides.

Time (hours).	% Acetanilide formed,			
	by acetyl chloride.	by benzoyl chloride.	by monochloracetyl chloride.	by benzenesulphonyl chloride.
0·5	Trace	0·9	6·5	98·8
1·0	0·3	5·0	12·0	—
2·0	11·0	12·0	30·0	—
3·0	32·0	—	40·0	—
4·0	34·2	34·9	—	—
5·0	36·9	38·6	—	—
6·0	39·0	41·0	—	—

Now it is evident from the table that the rate of rearrangement of methylphenylketoxime by the different acid[1] chlorides is apparently dependent upon the strength of the acid from which a chloride has been derived, consequently more negative the acid residue coupled in methylphenylketoxime acyl ester greater the velocity of the change would be. The rearrangement of the same ketoxime, however, by

1 *Loc. cit.*

acyl chloride from a weak acid such as acetic acid may be ascribed to the change of its acyl ester intermediately formed which must be brought about by the intervention of hydrochloric acid liberated in the reaction, since the acetyl ester does not apparently undergo rearrangement at all by heating itself at a high temperature, while it does readily as a matter of fact in the presence of hydrochloric acid. With regard to the question how hydrochloric acid may play a part in the rearrangement of the ketoxime acyl ester, we are further continuing an investigation, and expect to communicate the results in a short while.

2. *The Rearrangement of Methylphenylketoxime Benzenesulphonyl Ester.*

Methylphenylketoxime benzenesulphonyl ester, $(CH_3)(C_6H_5)C:N\cdot OSO_2\cdot C_6H_5$, was obtained by the action of benzenesulphonyl chloride upon the sodium salt of methylphenylketoxime prepared by the analogous method as suggested for that of diphenylketoxime.[1] It crystallizes in colourless needles and melts at 60–61°. Its analysis gave the following values for sulphur:

I	0 2039 grm.	substance	gave	0·1655 grm.	$BaSO_4$.		
II	0·1850 „	„	„	0 1603 „	„		
III	0·1748 „	„	„	0·1440 „	„		

	Calculated for $(CH_3)(C_6H_5)C:N\cdot OSO_2\cdot C_6H_5$.	Found. I	II	III
Sulphur	11·60	11·10	11·90	11·32

The ester gradually changes to a thick oil owing to its molecular rearrangement, kept in a desiccator at ordinary temperature for 7–8 days in winter while for 1–2 days in summer. At the elevation of temperature to 81–82°, however, it undergoes rearrangement instantaneously with hissing noise changing at once into a brownish yellow viscid oil which is almost insoluble in ether and petroleum ether while readily in chloroform and acetone. The product of rearrangement or the oil was analysed, and we obtained the following values for sulphur:

1 These Memoirs, **1**, 107 (1914).

I 0·2171 grm. substance gave 0·1752 grm. $BaSO_4$.
II 0·1161 „ „ „ 0·0935 „ „

	Calculated for $CH_3C(OSO_2{\cdot}C_6H_5){:}N{\cdot}C_6H_5$.	Found. I	II
Sulphur	11·60	11·06	11·07

The oil quickly decomposes by treating with water, depositing the characteristic scaly crystals of acetanilide (m. p. 112–113°), and does not give the original substance, methylphenylketoxime, any more by the action of alcoholic potash; hence it would be phenylacetimido-benzenesulphonate.

Now the change may, therefore, be represented as follows:

$$\underset{\text{Methylphenylketoxime benzenesulphonyl ester.}}{CH_3{\cdot}C(N{\cdot}OSO_2{\cdot}C_6H_5){\cdot}C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Phenylacetimido-benzenesulphonate.}}{CH_3{\cdot}C(N{\cdot}C_6H_5){\cdot}OSO_2{\cdot}C_6H_5} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Acetanilide.}}{CH_3{\cdot}C(=O){\cdot}HN{\cdot}C_6H_5}$$

3. *Synthesis of Phenylacetimido-benzenesulphonate.*

It was synthesized from phenylacetimido-chloride[1] and silver benzenesulphonate[2]. In this experiment the silver salt of benzenesulphonic acid dried at 150° was allowed to act upon phenylacetimido-chloride dissolved in acetone, producing a yellow solution. By driving out acetone by passing a current of dry air a yellow oil was left as a residue, which was carefully washed with ether and then with petroleum ether. The oil so purified was analysed and gave the following result:

0·3543 grm. substance gave 0·2607 grm. $BaSO_4$.

	Calculated for $(CH_3)(C_6H_5)C(OSO_2{\cdot}C_6H_5){:}N{\cdot}C_6H_5$.	Found.
Sulphur	11·60	10·10

The substance quickly decomposes by the action of water, producing acetanilide (m. p. 112–113°). It is identical in all respects with phenylacetimido-benzenesulphonate produced by rearrangement.

---

1 Lieb. Ann., **184**, 86 (1877).
2 *Ibid.*, **223**, 244 (1884).

4. The Action of the Ultraviolet Rays upon Methylphenylketoxime Benzenesulphonyl Ester.

The ester was observed to change very likely to phenylacetimidobenzenesulphonate under rearrangement when exposed, in crystals or in the chloroform or alcoholic solution, to the action of the ultraviolet rays taking a mercury lamp as a source of light, while when a glass plate was interposed between the substance and the lamp no apparent change was observed to take place. In carrying out the experiment the crystals finely powdered were held in a thin layer between a pair of two quartz plates and then exposed to the ultraviolet rays. The following table shows the results of the experiment.

Time of exposure in minutes.	Changes observed.
15	Somewhat yellowish.
30	Yellowish.
40	Yellow.
50	Brownish yellow.
65	Small oily drops visible.
100	Apparently oily form.
120	Brownish yellow oil.

5. Conclusion.

Interpreting from the results of the experiments thus stated, it may be concluded that all the facts so far observed with regard to the rearrangement of methylphenylketoxime are almost exactly concordant with the empirical rules found in connection with that of diphenylketoxime.

On the Beckmann Rearrangement. VII.

The Rearrangement of Ethylsynbenzhydroximic Acid by the Different Acid Chlorides, and of its Benzenesulphonyl Ester.

By

Mitsuru Kuhara and Fusao Ishikawa.

(Received April 20, 1916.)

One of us (M. K.) and Okada have brought forward from their works already performed as well as from those of other investigators an inference[1] that the presence of the acid residue linked to nitrogen is also one of the necessary conditions in the Beckmann rearrangement of the compounds of the hydroximic acid group, just as in the case of the ketoxime. Furthermore, the authors have examined the influence of the different acid chlorides upon the rate of rearrangement taking ethylsynbenzhydroximic acid as a representative, and all the phenomena exhibited in the changes of its benzenesulphonyl ester. The results of experiments show that the alkylsynbenzhydroximic acid and the ketoxime almost precisely follow the same rules for their rearrangement, consequently the facts which would support our view with regard to the Beckmann rearrangement of the oximido compounds have further been added.

1. The Rate of Rearrangement by the Different Acid Chlorides.

One gram of ethylsynbenzhydroximic acid, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):N \cdot OH$, prepared according to the statement by Lossen[2] and an equivalent quantity of each of acetyl, monochloracetyl and benzenesulphonyl

1 These Memoirs, **1**, 1 (1914); Mem. Coll. Sci. Engin., Kyoto, **6**, 1 (1913).

2 Ber. D. chem. Ges., **17**, 1587 (1884); Lieb. Ann., **205**, 285 (1880).

chlorides was dissolved in 15 cc. of chloroform and allowed to react to each other at 120–123° in a sealed tube for 3 hours. Removing the solvent by evaporation the residue was mixed with the 3% solution of sodium hydroxide and subjected to distillation. The aniline distilled over together with water by such a process was determined as its hydrochloride, as will be shown in the following table:

Acid chlorides used.	$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ in gram.	$C_6H_5 \cdot NH_2$ in %.
Acetyl chloride	0·0710	4·7
Monochloracetyl chloride	0·2422	31·0
Benzenesulphonyl chloride	0·4956	63·4

Now it is seen from the table that the rate of rearrangement of ethylsynbenzhydroximic acid is likewise dependent upon the strength of the acid[1] from which a chloride has been derived. Such a relation, therefore, ought to be ascribed to the same cause as in the Beckmann rearrangement of the ketoxime.

2. *Ethylsynbenzhydroximic Acid Benzenesulphonyl Ester and its Rearrangement.*

For preparing ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester, a certain quantity of ethylsynbenzhydroximic acid[2] was dissolved in a solution of sodium hydroxide (2%) and an equivalent quantity of benzenesulphonyl chloride was added under vigorous shaking. The reaction then began with the evolution of heat, and after an hour with occational shaking there separated out a white crystalline mass, which was crushed, then washed with water, dried and again washed with petroleum ether until no smell of benzenesulphonyl chloride was perceived. Now the whole mass was dissolved in a small quantity of ether and by adding petroleum ether to the solution ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester separated as a crystalline precipitate.

1 Zs. physik. Chem., **1**, 73 (1887); J. prak. Chem., **28**, 493 (1843).

2 *Loc. cit.*

The ester melts at 54–55°, and is soluble in chloroform, alcohol and benzene. By treating with alcoholic soda, it decomposes into its components, sodium benzenesulphonate separating out as crystals having pearly luster, while the sodium salt of hydroximic acid remains in the alcoholic mother liquor. The analysis of the ester gave the following values for sulphur:

I 0·2414 grm. substance gave 0·1615 grm. $BaSO_4$.
II 0·3360 „ „ „ 0·2570 „ „

	Calculated for $C_6H_5{\cdot}C(OC_2H_5){:}N{\cdot}OSO_2{\cdot}C_6H_5$	Found I	Found II
Sulphur	10·51	10·87	10·50

Ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester, when heated to 95°, was noticed to evolve some characteristic irritating smell of phenyl isocyanate with some change of colour, and on continuing heating up to about 150° the decomposition into phenyl isocyanate and benzenesulphonic acid ethyl ester took place instantaneously with violence. Subjecting the products of decomposition of the ester to the vacuum distillation a colourless liquid was isolated; the latter had the characteristic smell of phenyl isocyanate and was found to boil at 166° (boiling point of phenyl isocyanate) at normal pressure. The liquid was also observed to change by heating with water into colourless crystals which melt at 234–235° after recrystallization from alcohol or ether. The formation of such a substance from phenyl isocyanate and water, and its melting point as well as its analysis show that it would be diphenylurea. Its analysis gave the following value for nitrogen:

0·1495 grm. substance gave 17·2 cc. N at 15° and 757 mm.

	Calculated for $CO(C_6H_5{\cdot}NH)_2$	Found
Nitrogen	13·21	13·51

The residue left after the distillation of phenyl isocyanate was then boiled with water, by which process the decomposition of ethyl benzenesulphonate into its components took place. The aqueous part was neutralized with barium carbonate and the filtrate by evaporation deposited the crystals of barium benzenesulphonate which was confirmed by analysis:

I 0·1908 grm. substance gave 0·0919 grm. $BaSO_4$.
II 0·2567 „ „ „ 0·1275 „ „

	Calculated for $(C_6H_5{\cdot}SO_2O)_2Ba{\cdot}H_2O$	Found I	Found II
Barium	29·25	28·34	29·22

Interpreting from the results of experiments so far mentioned the nature of the change of ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester, it may be assumed that the ester would suffer the spontaneous Beckmann rearrangement simply at the elevation of temperature to 150°, but an intermediate product which ought to be ethoxyphenyliminomethyl benzenesulphonate, $C_2H_5O{\cdot}C(OSO_2{\cdot}C_6H_5){:}N{\cdot}C_6H_5$, can not be isolated in the present case, as it may immediately decompose, possibly on account of its unstable nature in such a high temperature, into phenylisocyanate and ethyl benzenesulphonate[1] whose productions were confirmed by the formation of diphenylurea, benzenesulphonic acid and ethyl alcohol by the action of water upon the products of reaction. Thus the mechanism of decomposition may be represented in accordance with the following scheme:

$$\underset{\text{Ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester.}}{\begin{matrix} C_6H_5{\cdot}C{\cdot}OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5SO_2O{\cdot}N \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Ethoxyphenyliminomethyl benzenesulphonate.}}{\left[\begin{matrix} C_6H_5{\cdot}SO_2O{\cdot}C{\cdot}OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5{\cdot}N \end{matrix}\right]} \longrightarrow \underset{\text{Ethyl benzenesulphonate and phenyl isocyanate.}}{\begin{matrix} C_6H_5{\cdot}SO_2O\ C_2H_5 \\ \hline\hline C_6H_5{\cdot}N{:}C{:}O \end{matrix}}$$

By using pyridine, however, as a medium in the rearrangement of ethylsynbenzhydroximic acid by the action of benzenesulphonylchloride, the authors have succeeded to isolate the intermediate product, ethoxyphenyliminomethyl benzenesulphonate,

$$\begin{matrix} C_6H_5{\cdot}SO_2O{\cdot}C{\cdot}OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5{\cdot}N \end{matrix}$$

In this experiment a certain quantity of ethylsynbenzhydroximic acid was dissolved in anhydrous pyridine to which an equivalent quantity of benzenesulphonyl chloride was added, and the mixture heated at 65–70° for 5 hours over a water bath, the colour of the solution changing from yellow to reddish brown. The reaction product was then poured into dilute sulphuric acid, by which process the needle-shaped crystals and reddish yellow thick oil separated out.

[1] Refer the descriptions in "the Beckmann Rearrangement. III."—These Memoirs, **1**, 1.

The crystals and oil were severed by filtering through cotton wool, and the former purified by repeated recrystallization from alcohol was found to possess the melting point of 235° which corresponds to that of diphenylurea. The oil was treated with ether, and the etherial solution, by evaporation, deposited the crystals of diphenylurea still mixed. Repeating the same process several times by dissolving the oil in ether and by evaporating the etherial solution until no crystals appeared, almost pure oil was obtained. Its analysis gave the following values for sulphur:

I 0·2076 grm. substance gave 0·1461 grm. $BaSO_4$.
II 0·1970 „ „ „ 0·1551 „ „

	Calculated for $C_6H_5{\cdot}SO_2O{\cdot}C(:N{\cdot}C_6H_5)OC_2H_5$	Found I	Found II
Sulphur	10·51	9·69	10·01

When the oil was heated to 150°, it suffered decomposition evolving the characteristic irritating vapour of phenyl isocyanate, while by treating with alkali and chloroform the disgusting smell of carbylamine. On allowing the oil to stand in contact with a dilute solution of alkali for a long while it partly changed into a solid mass from which diphenylurea was isolated.

By exposing ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester to the ultraviolet rays, it seems to change first to ethoxyphenylaminomethyl benzenesulphonate which further decomposes into phenyl isocyanate and ethyl benzenesulphonate. Such an experiment was carried out in the same manner as in the case of ketoxime benzenesulphonyl esters, as mentioned in the previous articles[1], and the results are as follows:

Time of exposure in minutes.	Changes obseaved.
10	Slightly coloured brownish yellow on surface.
20	Brownish yellow.
60	Somewhat oily form.
120	Oily state evolving the smell of phenyl isocyanate.

1 These Memoiss, **I**, 109 (1914);

3. Conclusion.

A conclusion is drawn from the results of experiments that the rearrangement of ethylsynbenzhydroximic acid by the different acid chlorides and of ethylsynbenzhydroximic acid benzenesulphonyl ester obeys the same rules as that of the ketoximes and of their benzenesulphonyl esters, excepting the decomposition of an intermediate product which progresses in somewhat different way on account of its unstability.

Metallographische Untersuchung über das System von Silber und Tellur.

Von

Masumi Chikashige und Isaburo Saito.

(Eingegangen am 8. Mai 1906).

In der Natur kommt ein Mineral, Hessit genannt, mit der Zusammensetzung Ag_2Te vor. Um die Verbindung künstlich herstellen zu können, wurden die Versuche von Rose[1], Senderens[2], Hall und Lenher[3], und Tibbals[4] auf nassem Wege, und von Margottet[5] und Brauner[6] thermisch gemacht. Pélabon[7] war aber der erste Chemiker, welcher das System von Silber und Tellur auf thermo-analytischen Grunde zu studieren versuchte, und dann kamen Péllini und Querciph[8] in derselben Richtung. Obwohl die von den zuletzt genannten Autoren ausgeführte Arbeit viel tiefer eingedrungen war als die aller anderen, finden wir doch noch mehrere nicht klar gemachte Punkte, wo bestimmt eine genauere Untersuchung notwendig zu sein scheint. Unter anderen können wir wohl die folgenden Punkte erwähnen: 1. Nach Péllini und Querciph ist der Kurvenast, welcher die primäre Ausscheidung der Verbindung Ag_2Te aus der geschmolzenen Silberlösung betrifft, nur sehr unvollkommen gespürt; 2. die beiden Autoren halten die Zusammensetzung der zweiten Verbindung für AgTe, obwohl dadurch das Auftreten des Eutektikums bei 63 Atom-% gar nicht zu erklären ist. So kann es nicht nutzlos sein, dasselbe Thema wieder als einen

---

1 Pogg. Ann., **18**, 67 (1830).
2 C. R., **104**, 175 (1887).
3 J. Amer. Chem. Soc., **24**, 918 (1902).
4 *Ibid.*, **31**, 902 (1909).
5 C. R., **85**, 1142 (1877).
6 J. Chem. Soc., **55**, 388 (1889).
7 C. R., **142**, 1147 (1906).
8 Atti R. Accad. Lincei (V), **19**, 415 (1910).

Gegenstand der Untersuchung anzunehmen und zu sehen, ob wir die verschiedenen Mängel vervollkommnen können.

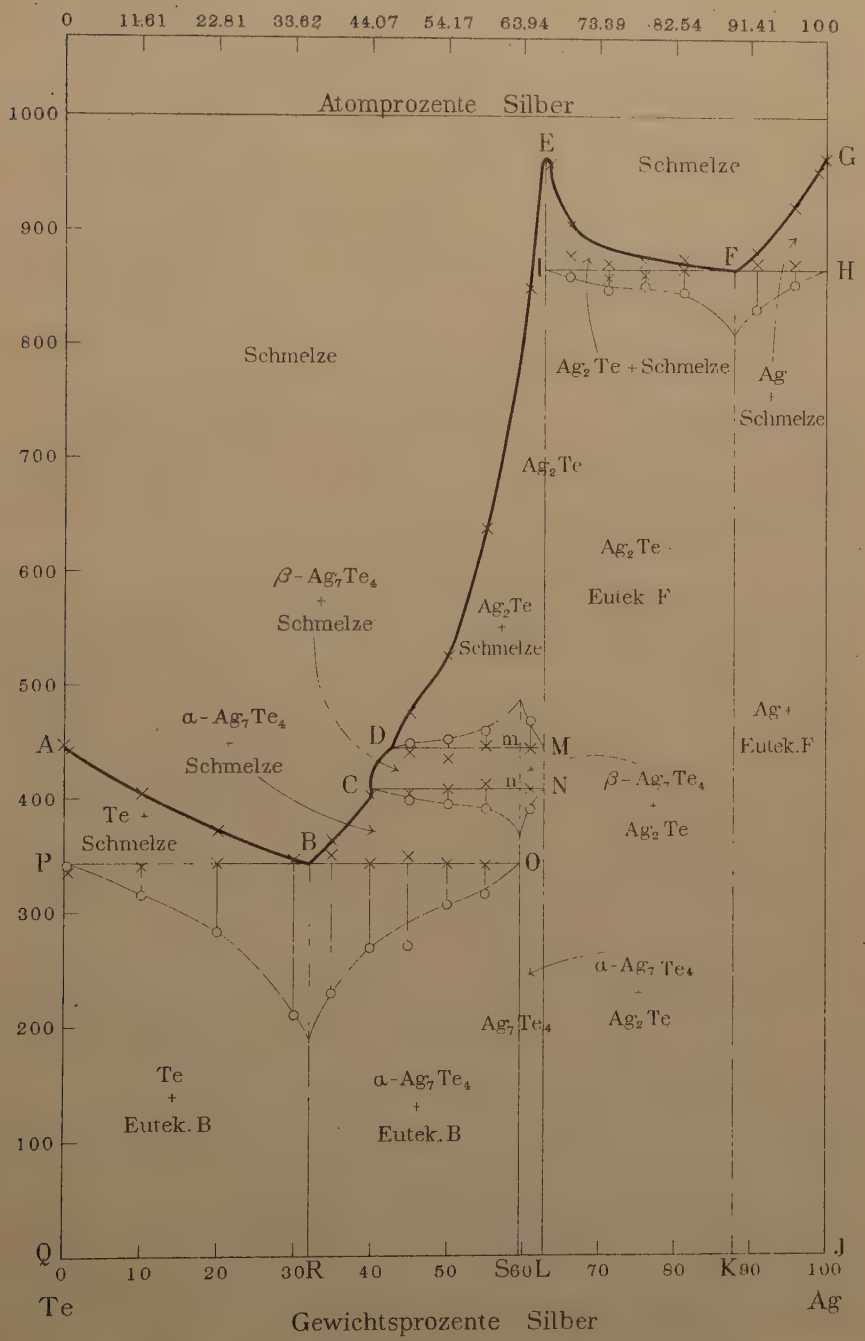
Das von uns gebrauchte Tellur schmilzt bei 447° und das Silber bei 961°. Sie wurden für uns als rein genug angenommen.

Die Menge des Gemisches für jeden Versuch wurde so gewiegt, dass das Gemisch einen Regulus im geeigneten Gewichtprozente, doch noch immer mit demselben Volumen von 2.5 c.c., geben würde. Dann wurde das Gemisch in einem Porzellanrohr eingetragen und im elektrischen Ofen von Heraeus unter einem Strome von Wasserstoff geschmolzen. Zur Temperaturmessung benutzten wir ein Platinrhodiumthermoelement und nahmen die Mittelwerte aus allen zweimaligen Bestimmungen für jede Schmelze. Das Thermoelement wurde durch

TABELLE I.

Eingewogene Menge des Ag.		Primäre Krystallisation	Bildung der Verbindung Ag_7Te_4		Polymorphe Umwandlung		Eutektische Krystallisation	
Gew.-%	Atom-%	Temp. in °C	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
0.0	0.00	Schmpt.: 447°C; Zeitdauer der Kryst.: 380 Sek.						
0.5		441					335	15
10.0	11.61	406					341	85
20.0	22.81	372					347	183
30.0	33.62						348	395
35.0		366					351	318
40.0	44.07	403					345	224
45.0		476	446	13	403	20	352	221
50.0	54.17	525	435	23	408	29	346	114
55.0		638	447	40	413	36	344	97
60.0	63.94	849	446	70	408	42		
62.5		957						
65.0		902					876	17
70.0	73.39	869					847	18
75.0		870					860	33
80.0	82.54	873					869	50
90.0	91.41	878					873	102
95.0		919					870	42
99.5		953					864	—
100.0	100.00	Schmpt: 961°C; Zeitdauer der Kryst.: 165 Sek.						

Fig. I.


0 11.61 22.81 33.62 44.07 54.17 63.94 73.89 82.54 91.41 100
Atomprozente Silber
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
E
Schmelze
G
F
H
I
Schmelze
Ag2Te + Schmelze
Ag + Schmelze
Ag2Te
Ag2Te Eutek F
β-Ag7Te4 + Schmelze
Ag2Te + Schmelze
α-Ag7Te4 + Schmelze
A
D
m
M
C
n
N
Ag + Eutek.F
β-Ag7Te4 + Ag2Te
Te + Schmelze
B
P
O
α-Ag7Te4 + Ag2Te
Ag7Te4
Te + Eutek. B
α-Ag7Te4 + Eutek. B
Q
J
0 10 20 30 R 40 50 S 60 L 70 80 K 90 100
Te
Ag
Gewichtsprozente Silber

die Benutzung der Schmelzpunkte des reinen Bleis, Zinks, und Silbers als Fixpunkte geeicht, und so wurde das nötige Korrigieren für die obigen Mittelwerte gemacht. In bezug auf die Verflüchtigung des Tellurs überzeugten wir uns durch Analyse, dass sie bis auf 60% Ag nicht eintritt, aber von dieser Konzentration ab für einige Prozente wegen der sehr hohen Temperaturen ganz merklich stattfindit, ungefähr zur Menge von 1% Te wird. Daher waren wir für die Herstellung der ernannten Reguli einen kleinen Überschuss von Tellur einzuwiegen gewöhnt, und auch noch für die Fälle, wo die genaue Erkenntnis der Zusammensetzung nötig zu sein schien, führten wir immer die Analyse durch. Diese Resultate sind in Tabelle I. zusammengestellt.

Auf Grund dieser Zahlen, und noch mit Rücksicht auf die Resultate der mikroskopischen Untersuchung wurde das vorliegende Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen sind durch die Kreuze im Masstabe von 100° = 15 mm, und die Zeitdauer durch die Kreise im Masstabe von 20 Sek. = 1 mm wiedergegeben.

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, kommen in diesem Systeme zwei Verbindungen Ag_2Te und Ag_7Te_4 vor.

Die Verbindung Ag_2Te, welche schon lange her wohl bekannt ist, erfordert theoretisch 62·85% Ag. Experimentell finden wir auch eine maximale Temperatur der Kristallisation zwischen den Konzentrationen von 62·5% bis 65% Ag liegen. Wir stellten also einen Regulus mit 62·5% Ag her, welchem das Tellur durch Schmelzen in etwaiger Menge verloren ging, sodass die Zusammensetzung eher mehr theoretisch geworden sein musste. Er schmilzt fast constant bei einer Temperatur von ca. 957°. So spröde ist er, dass er an der elektrisch betriebenen Poliermaschine wegen der Zerspaltungsfähigkeit der Kristallchen sich nicht wohl schleifen lässt. Dagegen lässt er sich leicht am Leder handpolieren. Unter dem Mikroskop sieht das Schliff sogar nach dem Ätzen mit verd. Salpetersäure noch ganz homogen aus; das entspricht der Tatsache, dass der Regulus wirklich nichts anderes als eine Verbindung ist.

Aus der Schmelze, in welcher die Verbindung Ag_2Te das Tellur in Lösung enthält, scheidet sich die Verbindung bei der Wärmeentziehung primär aus, indem die Temperatur der Ausscheidung mit der Zunahme des Tellurs fast geradlinig erniedrigt wird, bis sie schliesslich den Punkt D, wo die Konzentration bei 43% Ag und die Temperatur bei 443° liegt, erreicht. Bei dieser Temperatur reagiert die Verbindung mit dem geschmolzenen Tellur, um eine andere Verbindung Ag_7Te_4

zu bilden, sodass eine Horizontale MD zwischen den Konzentrationen der Verbindung Ag_2Te und des Punktes D sich zu erstrecken kommt. Die maximale Zeitdauer wird durch Interpolation bei der Konzentration zwischen 55% Ag und 60% Ag zu liegen gefunden. Nach der Formel Ag_7Te_4 berechnet, ergibt sich die Konzentration 59·69% Ag. Daher müssen wir die Tatsache so verstehen, dass die Verbindung hier mit dem verdeckten Maximum zur Bildung kommt. Die Reaktion geht also bei der Temperatur von 443° vor, wie folgt:—

$$7\ Ag_2Te + Te = 2\ Ag_7Te_4.$$

Die Richtung der Reaktion muss bei der Wärmeentziehung natürlich von links nach rechts gehen.

Nun fragt es sich hier, ob die bei der Reaktion im festen Zustande sich bildende Verbindung eine andere Formel wie Ag_3Te_2 habe. Diese Formel erfordert 55·93% Ag. Um diese Frage entscheiden zu können, stellten wir drei Arten der Reguli mit 55·6%, 55·8% und 55·9% Ag her, und untersuchten sie mikroskopisch. Dabei fanden wir bei allen Reguli noch die Gegenwart einer Menge vom Eutektikum B. Mit der Absicht, das letztere wegen der zu schnellen Abkühlungsgeschwindigkeit durch ein unvollkommenes Gleichgewicht zur Existenz zu bringen, haben wir jeden von den Reguli zwölf Stünden lang ungefähr bei 360° gehalten. Trotz des Versuchs zeigten die Reguli noch keinen merklichen Untergang des Eutektikums. So muss es ganz klar sein, dass gar keine Verbindung mit der Konzentration von 55·9% Ag zur Entstehung kommt.

Nun haben wir wieder einen Regulus mit 59·5% Ag (nicht analys.) hergestellt. Das Schliff war von dem Eutektikum B schon ganz frei, trotzdem zeigte es noch eine zwei-phasige Struktur, obwohl der zweite Komponent nur von sehr geringer Menge war. Die Analyse der verschiedenen Teile des Regulus zeigte, dass die Zusammensetzung durchaus fast gleich, und zwar durchschnittlich 60·5% Ag, war. Der Überschuss von Silber zu 1% soll dann den Regulus mit einer kleinen Menge der ersten Verbindung Ag_2Te zur Vermischung kommen lassen, sodass das Schliff, wie eben erwähnt, nicht ganz homogen ist. Das Photogramm ist hier nicht wiedergegeben, aber es ist fast ähnlich wie das des Regulus mit 60% Ag, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der hellerscheinenden Kristalle der ersten Verbindung Ag_2Te viel kleiner ist.

Die Existenz der Verbindung Ag_7Te_4 wird abermals durch die

polymorphische Umwandlung bei 408° wohl bestätigt. Die Entstehung der Horizontale CN entspricht gleich dieser Umwandlung, wobei gefunden wird, dass die maximale Zeitdauer gerade auch bei der Konzentration der Verbindung liegt. So nimmt die Verbindung unter 408° die Form von α-Ag_7Te_4 und sie über derselben Temperatur bis auf 443° die Form von β-Ag_7Te_4 an.

Der Regulus mit 59·5% Ag (nicht analys.) wurde bei einer Temperatur zwischen 443° und 408° abgeschreckt, um die Verbindung in β-Form herzustellen. Der so-erhaltene Körper bestand aus grauischweissen, hellglänzenden Kristallen, und der zäheste, wesentlich aber nicht sehr gross, unter den Tellursilberverbindungen.

Pellini und Querciph[1] haben auch die Entstehung zweier Horizontalen bei 444° und 412° bemerkt, aber sie strebten, diese Erscheinung durch die Existenz der Verbindung mit der Formel AgTe zu erklären. Bei der Konzentration von 45·8% Ag, d.h. der Konzentration, welche die chemische Formel AgTe erfordert, tritt aber das Eutektikum B noch in beträchtlicher Menge auf, welches durch Exponieren über Nacht bei 360° nicht im geringsten verkleinert wurde. Man findet also gar keinen Beweis, dass hier eine Verbindung mit der Formel AgTe zur Existenz kommen wird. Ein Lichtbild, Fig. 3, Taf. I, zeigt die mikroskopische Struktur des Regulus mit 45·7% Ag, und sie ist nichts anderes als die des Regulus, welchen Pellini und Querciph einer Verbindung entsprechend glaubten.

Zwischen den Konzentrationen von Ag_7Te_4 bis Ag_2Te bleibt noch ein Überschuss von Ag_2Te, nachdem es mit Tellur, um Ag_7Te_4 zu bilden, reagiert hat. So müssen die Reguli zwischen diesen Konzentrationen aus den Gemischen der beiden Verbindungen bestehen. Von dieser Tatsache kann man sich wohl durch die mikroskopische Untersuchung überzeugen lassen. Dass es keine Mischkristalle inzwischen gibt, kann man auch gleich daraus schliessen, dass die Zeitdauer der Reaktion erst bei der Konzentration von Ag_2Te Null wird.

Von der Konzentration von Ag_7Te_4 nach links bis zu der des Eutektikums B bleibt vom Tellur nach der Entstehung jener Verbindung durch Reagieren mit Ag_2Te immer noch etwas übrig. Nachdem die Verbindung mit einem Umwandlungspunkt bei 408° sich primär ausgeschieden hat, erreicht die Schmelze bei 334° eine Konzentration von 32% Ag, und sie erstarrt bei weiterer Wärweentziehung zu einem Eutektikum, welches aus 53·6% Ag_7Te_4 und 46·4% Te besteht.

[1] *Loc. cit.*

Zwischen der Konzentration von B und der des reinen Tellurs kristallisiert das Tellur primär aus, wodurch die Temperatur bis auf 334° erniedrigt wird, und dann erstarrt der Rest der Schmelze durch weitere Wärmeentziehung wieder zum Eutektikum B. Die mikroskopische Struktur des Regulus mit 20% Ag wird hier auf dem Lichtbild, Fig. 2, Taf. I, wiedergegeben, und daraus kann man gleich schliessen, dass die wirkliche Struktur mit dem Resultate der thermischen Analyse gut übereinstimmt.

Dass das Tellur und die Verbindung Ag_7Te_4 nicht mit einander irgend ein Mischkristall bilden, kann man daraus ersehen, dass die eutektische Horizontale sich vom Punkt P bis ganz nach dem Punkt O hin erstreckt. Auf dem Schliffe mit 0·5% Ag, ebenso wie auf dem mit 55·9% Ag, kann man daher mikroskopisch das Auftreten des Eutektikums noch ganz bedeutend erkennen; vergl. die Lichtbilder, Fig. 1, Taf. I und Fig. 8, Taf. II.

Was nun die Struktur der Reguli zwischen den Konzentrationen von E bis G betrifft, so mischt sich die Verbindung Ag_2Te und das Silber mit einander gut in der Schmelze, aus welcher die Verbindung sich zwischen den Konzentrationen von E bis F primär, und das Silber sich zwischen den Konzentrationen von F bis G primär ausscheidet. Wenn die darauf sich abkühlende Schmelze endlich die Temperatur von 865° erreicht, so bekommt der Rest der Schmelze ungefähr die Konzentration von 87.5% Ag und erstarrt bei weiterer Wärmeentziehung zu einem Eutektikum F. Hier werden die Strukturen der Reguli mit 70% Ag (Fig. 5, Taf. II), ebenso wie mit 95% Ag (Fig. 6, Taf. II), wiedergegeben, woraus man sich davon überzeugen kann, dass die Strukturen mit den thermisch hergeleiteten Resultaten wohl übereinstimmen.

Nach Pellini und Querciph[1] bleibt die Liquidus-Kurve EF noch nicht wohl gespürt. Weil die Kurve vom Punkt E mit dem Zusatz von Silber sogar in kleiner Menge sehr steil abfällt, so verläuft die Kurve schon in der Gegend von 70% Ag ganz genähert und fast parallel mit der eutektischen Horizontale HI. Wenn sie auch einander so sehr nahe liegen, konnten wir doch noch die jeder entsprechenden Haltepunkte in der Abkühlungskurve ganz klar erkennen. Mikroskopisch können wir auch, wie schon erwähnt, bei allen Reguli in dieser Gegend die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung, welche durch das Eutektikum F umgeben sind, ersehen. Infolgedessen können wir

1 *Loc. ci*

ganz einwandfrei darauf bestehen, dass wir den Kurvenast EF vollgezeichnet haben.

Dass die Reguli in der Gegend von 70% Ag eine wie im Lichtbilde gezeigte schöne Struktur zeigen, wobei die langen schnurartigen weissen Kristalle der primär ausgeschiedenen Verbindung in der eutektischen Grundmasse sich verlaufen, bietet uns vielleicht ein technisches Interesse für Anwendung der Legierungen durch Giessen. Weil die Struktur jedoch, je öfter die Reguli wiedergeschmolzen werden, desto feiner werden muss, so hat man wahrscheinlich das frische Gemische der beiden Komponenten im nötigen Verhältnisse direkt für den Guss zu schmelzen.

Zwischen der Verbindung Ag_2Te und dem Tellur existiert kein Mischkristall. Bei der Konzentration von 65% Ag bemerkt man ja schon, dass eine kleine Zeitdauer für die eutektische Kristallisation nötig ist. Beim Regulus mit 0·5% Te sieht man auch mikroskopisch das Auftreten einer kleinen Menge des Eutektikums, wie auf dem Lichtbilde, Fig. 7, Taf. II, gezeigt.

Zusammenfassung:

1. Silber und Tellur gehen miteinander 2 Verbindungen Ag_2Te und Ag_7Te_4 ein.

2. Die Verbindung Ag_2Te ist eine spröde, grauischweisse, kristallinische Substanz, die bei 957° schmilzt.

3. Die Verbindung Ag_2Te mischt sich nicht mit Silber im festen Zustande, und so bildet sie mit ihm ein Eutektikum.

4. Ag_2Te reagiert mit Tellur in der Schmelze bei 443°, um eine andere Verbindung β-Ag_7Te_4 zu bilden, welche sich bei 403° in die α-Form umwandelt.

5. Ag_7Te_4 löst sich nicht in Ag_2Te, sondern bleibt mit dieser Verbindung nur mechanisch gemengt.

6. Ag_7Te_4 und das Tellur mischen sich nicht mit einander im festen Zustande, und so schliessen sie das Erstarren mit der Bildung eines Eutektikums.

7. Die Reguli mit den Konzentrationen in der Gegend von 70% Ag bieten uns Legierungen von schöner Struktur vielleicht mit technischem Interesse.

Taf. I.

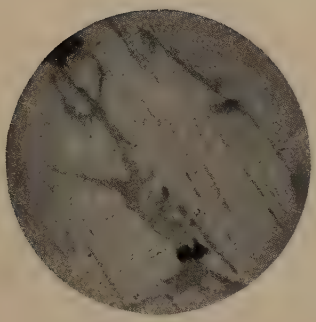


Fig. 1.
Regulus mit 0.5% Ag;
Te+Eutek. B. 555 fache Vergr.

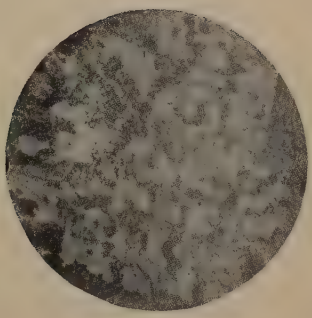


Fig. 2.
20% Ag; geätzt mit konz. HNO_3:
Te+Eutek. B. 178 fache Vergr.

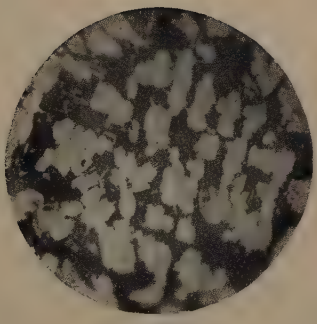


Fig. 3.
45.7% Ag; geätzt mit verd. HNO_3:
α-Ag_7 Te_4+Eutek. B. 85 fache Vergr.

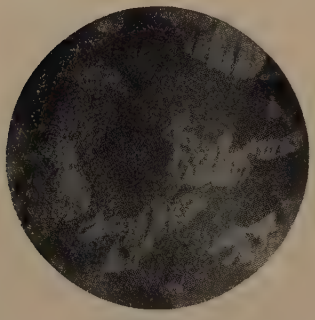


Fig. 4.
60% Ag; geätzt mit verd. HNO_3:
Ag_2 Te+α-Ag_7 Te_4. 250 fache Vergr.

Taf. II.

Fig. 5.
70% Ag; Ag_2 Te + Eutek. F.
28 fache Vergr.

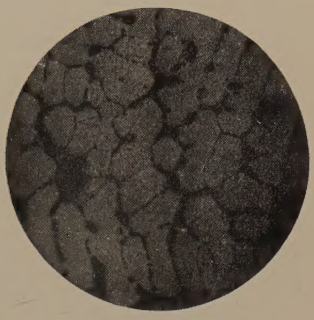


Fig. 6.
95% Ag; Ag + Eutek. F.
250 fache Vergr.

Fig. 7.
99.5% Ag; 178 fache Vergr.

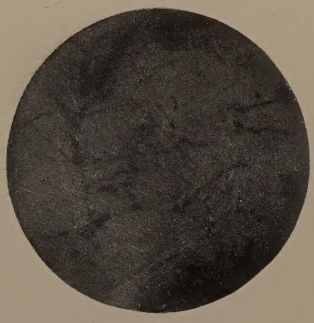


Fig. 8.
55.9% Ag; nach dem zwölfstündigen Exponieren auf 360°C. 85. fache Vergr.

Vol. I., No. 9, Published July 10th, 1916.

Price - - - Yen 0.40

These Memoirs are on sale at

MARUZEN COMPANY, LTD.

TOKYO, OSAKA, KYOTO, FUKUOKA & SENDAI.

大正五年七月七日印刷

大正五年七月十日發行

編纂兼發行者　京都帝國大學理科大學

印刷者　野村宗十郎

東京市京橋區築地三丁目十一番地

印刷所　株式會社 東京築地活版製造所

東京市京橋區築地二丁目十七番地

賣捌所　丸善株式會社

東京、大阪、京都、福岡、仙臺

CONTENTS.

PAGE.

Metallographische Untersuchung über das System von Antimonsulfid und Kupfersulfur.

Von Masumi Chikashige und Yoshindo Yamauchi. - - - 341

On the Beckmann Rearrangement. VI.

By Mitsuru Kuhara and Hikohei Watanabe. - - - - 349

On the Beckmann Rearrangement. VII.

By Mitsuru Kuhara and Fusao Ishikawa. - - - - 355

Metallographische Untersuchung über das System von Silber und Tellur.

Von Masumi Chikashige und Isaburo Saito. - - - - 361